


**MERCAPTO COMPOUND AND SULFUR-CONTAINING URETHANE-BASED RESIN AND LENS USING THE SAME**

Patent Number: JP2270859  
Publication date: 1990-11-05  
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 03  
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC  
Requested Patent:  JP2270859  
Application Number: JP19890215984 19890824  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C07C321/14; C07C319/08  
EC Classification:  
Equivalents: JP2621991B2

---

**Abstract**

---

**NEW MATERIAL:** 1,2-Bis[(2-mercaptoethyl)thio]-3-mercaptopropane expressed by formula I.  
**USE:** Useful as an optical element material, glazing material, coating, adhesive, etc.  
**PREPARATION:** For example, a glycerol derivative, such as 1,3-dichloro-2-propanol, or an epihalohydrin, such as epichlorohydrin, is reacted with 2-mercaptoethanol in the presence of an alkali while being cooled or heated to provide a triol expressed by formula II, which is then reacted with thiourea in a mineral acid (e.g. HCl or hydrobromic acid) and hydrolyzed with an alkali to form SH groups. Thereby, the compound expressed by formula I is obtained.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-270859

⑤Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)11月5日  
 C 07 C 321/14 8217-4H  
 319/08 8217-4H  
 // C 08 G 18/38 NDQ 7602-4J  
 審査請求 未請求 請求項の数 19 (全 15 頁)

⑭発明の名称 メルカプト化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズ

⑯特 願 平1-215984

⑰出 願 平1(1989)8月24日

優先権主張 ⑱昭63(1988)12月22日 ⑲日本(JP) ⑳特願 昭63-321928

㉑発明者 金 村 芳 信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882  
 ㉒発明者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510  
 ㉓発明者 今 井 雅 夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10  
 ㉔発明者 鈴木 順 行 神奈川県鎌倉市長谷4-1-28  
 ㉕出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
 ㉖代 理 人 弁理士 若 林 忠

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

メルカプト化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズ

## 2. 特許請求の範囲

## 1) 式(I)



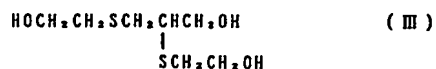
で表わされるメルカプト化合物。

## 2) 式(II)



で表わされるトリオールに、鉍酸の存在下、チオ尿素を反応させた後、塩基を加えてアルカリ性とし、加水分解することを特徴とする式(I)のメルカプト化合物の製造方法。

## 3) 式(III)



で表わされるトリオールに、鉍酸の存在下、チオ

尿素を反応させた後、塩基を加えてアルカリ性とし、加水分解することを特徴とする式(I)のメルカプト化合物の製造方法。

4) エピハロヒドリンと2-メルカプトエタノールを、塩基の存在下に反応させて式(II)で表わされるトリオールを得、それに鉍酸の存在下、チオ尿素を反応させた後、塩基を加えてアルカリ性とし、加水分解することを特徴とする式(I)のメルカプト化合物の製造方法。

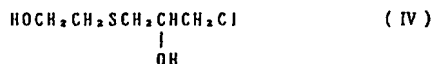
5) 特許請求の範囲第4項のエピハロヒドリンがエピクロルヒドリンである式(I)のメルカプト化合物の製造方法。

6) 2,3-ジハロゲノ-1-プロパノールと2-メルカプトエタノールを、塩基の存在下に反応させて式(II)及び(III)で表わされるトリオールを得、それに鉍酸の存在下、チオ尿素を反応させた後、塩基を加えてアルカリ性とし加水分解することを特徴とする式(I)のメルカプト化合物の製造方法。

7) 特許請求の範囲第6項の2,3-ジハロゲノ-1-

プロパノールが2,3-ジブロム-1-プロパノールである式(1)のメルカプト化合物の製造方法。

8) エピクロルヒドリン 1 当量と 1 ~ 3 当量の 2-メルカプトエタノールを 0.001 ~ 0.1 当量の塩基存在下に反応させ、式(IV)



で表わされるジオールとし、次いでこのジオールにエピクロルヒドリンに対する2-メルカプトエタノールおよび塩基の使用量合計が各々 2 ~ 3 当量、1 ~ 2 当量となるように2-メルカプトエタノールと塩基を追加してアルカリ性とし反応させ、式(II)で表わされるトリオールとすることを特徴とする特許請求の範囲 5 項に記載の式(1)のメルカプト化合物の製造方法。

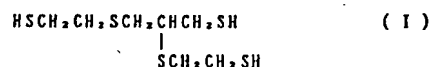
9) 特許請求の範囲 2 ~ 8 項において、鉍酸が塩酸である式(1)のメルカプト化合物の製造方法。

10) 特許請求の範囲 2 ~ 8 項において、トリオールを鉍酸の存在下、チオ尿素と反応させた後、塩

基を加えてアルカリ性とする時の温度が 0 ~ 50℃であることを特徴とする式(1)のメルカプト化合物の製造方法。

11) 特許請求の範囲 8 項において、式(IV)で表わされるジオール生成時の反応温度が 0 ~ 50℃であることを特徴とする式(1)のメルカプト化合物の製造方法。

12) 式(1)



で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂。

13) 式(1)で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を(NCO+NCS)/SH(官能基)モ

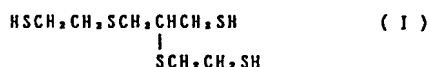
3

ル比が 0.5 ~ 3.0 となるように反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂。

14) 式(1)で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を加熱硬化させることを特徴とする含硫ウレタン系樹脂の製造方法。

15) 式(1)で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を(NCO+NCS)/SH(官能基)モル比が 0.5 ~ 3.0 となるように加熱硬化させることを特徴とする含硫ウレタン系樹脂の製造方法。

16) 式(1)



で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及

4

びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂製レンズ。

17) 式(1)で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を(NCO+NCS)/SH(官能基)モル比が 0.5 ~ 3.0 となるように反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂製レンズ。

18) 式(1)で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を注型重合することを特徴とする含硫ウレタン系樹脂製レンズの製造方法。

19) 式(1)で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソ

チオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を(NCO+NCS)/SH(官能基)モル比が0.5~3.0となるように注型重合することとを特徴とする含硫ウレタン系樹脂製レンズの製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は新規なメルカプト化合物とその製造方法、メルカプト化合物を用いた含硫ウレタン系樹脂及びその樹脂より成るレンズに関する。

本発明のメルカプト化合物は、例えば架橋剤、エポキシ樹脂硬化剤、加硫剤、重合調整剤、合成樹脂原料、酸化防止剤、金属錯体生成剤、生化学的薬物、潤滑油添加剤として広範囲な用途を有する化合物である。

#### 〔従来の技術〕

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能のため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

の反応(特開昭60-194401)により得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラスチックレンズが知られている。

また、本出願人は高屈折率レンズ用樹脂として、イソシアナート化合物と硫黄原子を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭60-217229)、さらにはポリチオール化合物との反応(特開昭60-199016、特開昭62-267316、特開昭63-46213)より得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラスチックレンズを先に提案した。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、これらの公知の樹脂によるレンズは、D.A.C.を用いたレンズよりも屈折率は向上するものの、まだ屈折率の点で不充分であったり、また屈折率を向上させるべく、分子内に多数のハロゲン原子或いは芳香環を有する化合物を用いている為に、耐候性が悪い、あるいは比重が大きいといった欠点を有している。

また、本発明者らが提案したプラスチックレンズにおいても、屈折率的にはまだ高度なものとは

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)(以下D.A.C.と称す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であることなどの、種々の特徴を有している。

しかしながら屈折率が無機レンズ( $n_d = 1.52$ )に比べ $n_d = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このため、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の1つとして、イソシアナート化合物とジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応(特開昭57-136601)、もしくは、テトラプロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭58-164615)やジフェニルスルフィド骨格を含有するヒドロキシ化合物と

言えず、また染色、コート等後加工での耐熱性に問題があり、さらにモノマーの有する硫黄臭がレンズの製造時、あるいは後加工時において、作業者に不快感を与える等、さらなる改良が望まれている。

#### 〔課題を解決するための手段〕

このような状況に鑑み、本発明者らはさらに検討を加えた結果、本発明の新規なメルカプト化合物を見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、式(I)



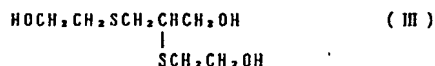
で表わされるメルカプト化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズに関するものである。さらに言えば、本発明は、硫黄臭の少ないメルカプト化合物と、それを用いた無色透明で高屈折率、低分散であり、軽量で、耐候性に優れ、耐衝撃性、耐熱性に優れた含硫ウレタン系樹脂及びレンズと、それらの製造方法に関するものである。

本発明のメルカプト化合物(式(I))は、例えば1,3-ジクロル-2-プロパノール等のグリセリン誘導体やエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリンと、2-メルカプトエタノールをアルカリ存在下、冷却又は加熱しながら反応させ、式(II)



で表わされるトリオールを得、それに、鉍酸中、チオ尿素を反応させた後、アルカリ加水分解する方法でSH化する。その際、1,2位で転位がおこり、式(I)のメルカプト化合物となる。

また、別の方法として2,3-ジブロム-1-プロパノール等のグリセリン誘導体と、2-メルカプトエタノールより、同様の方法で式(III)

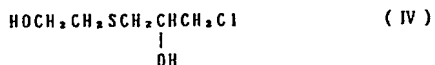


で表わされるトリオールを得、それを鉍酸中でチオ尿素と反応させた後、アルカリ加水分解する方法でSH化しても合成される。

例えば2-メルカプトエタノールと塩基を水ある

1 1

ノール、エタノール等の低級アルコール溶液中にエピクロルヒドリンを滴下し、式(IV)



で表されるジオールとし、続いて2-メルカプトエタノールがエピクロルヒドリンに対して2~3当量となるように不足分があればそれに加え、さらに、エピクロルヒドリンに対して1~2当量となるように塩基の不足分を加えることにより、式(II)で表されるトリオールを得ることが出来る。式(IV)で表されるジオールの合成において水酸化ナトリウム等の強塩基を使用する場合の反応温度は0~50℃とするのが適当である。反応温度を50℃以上とすると、触媒量加えた塩基がジオールからトリオールの生成反応に消費されジオール体の収率が低下する。ジオールの合成において第三級アミンを使用する場合には50~120℃でもこうした問題はない。

次に、式(II)で表わされるトリオールに3当量以上、好ましくは3~6当量のチオ尿素を3当

1 3

いはメタノール、エタノール等の低級アルコール溶媒中に加えた後、エピクロルヒドリンを滴下する。この時、反応温度0℃~120℃で行うのが好ましい。

2-メルカプトエタノールの使用量はエピクロルヒドリンに対して2当量以上必要であり、2~3当量が好ましい。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の金属炭酸塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の第三級アミンが挙げられるが、反応性と経済性の面から水酸化ナトリウムが最も好ましく、使用量はエピクロルヒドリンに対して1当量以上であるが、2-メルカプトエタノールの使用モル数以下であることが好ましい。

また、この反応は製品の着色を制御するためにさらに二段階に分けて実施するのが好ましい。すなわち、エピクロルヒドリンに対して1~3当量の2-メルカプトエタノールと触媒量の好ましくは0.001~0.1当量の上記塩基の水あるいはメタ

1 2

量以上、好ましくは3~12当量の鉍酸水溶液中において室温から還流温度の範囲で反応させる。鉍酸としては塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、リン酸等が使用出来るが、十分な反応速度が得られ、しかも製品の着色を制御することにおいて塩酸が好ましい。

引き続き行なう加水分解反応は、上記の反応液に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物あるいはアンモニア、トリエチルアミン等のアミン類を3当量以上、好ましくは3~12当量加えアルカリ性とし、室温から還流温度の範囲で行う。塩基を加える時点における温度は0~50℃とするのが好ましく、50℃以上とすると製品の着色がおこり易い。

こうして生成する式(I)で表わされるメルカプト化合物はトルエン等の有機溶媒による抽出後、酸洗浄、水洗、濃縮、濾過という一般的手法により精製することが出来、必要により蒸留精製も可能である。

なお、本発明は大気下でも実施出来るが、全体

1 4

を窒素下で行うのが好ましい。

本発明の含硫ウレタン系樹脂は式(1)で表わされるメルカプト化合物とポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物、及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれる少なくとも一種のエステル化合物を反応させて得られる。

本発明に於いて含硫ウレタン系樹脂の原料として用いる、ポリイソシアナート化合物としては、例えば、エチレンジイソシアナート、トリメチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、オクタメチレンジイソシアナート、ノナメチレンジイソシアナート、2,2'-ジメチルペンタンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサジイソシアナート、デカメチレンジイソシアナート、ブテンジイソシアナート、1,3-ブタジエン-1,4-ジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、1,6,11-ウンデカトリイソシアナート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアナート、

1,8-ジイソシアナート-4-イソシアナートメチルオクタン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアナート-5-イソシアナートメチルオクタン、ビス(イソシアナートエチル)カーボネート、ビス(イソシアナートエチル)エーテル、1,4-ブチレンジグリコールジプロピルエーテル- $\omega, \omega'$ -ジイソシアナート、リジンジイソシアナートメチルエステル、リントリイソシアナート、2-イソシアナートエチル-2,6-ジイソシアナートヘキサノエート、2-イソシアナートプロピル-2,6-ジイソシアナートヘキサノエート、キシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナートエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナートプロピル)ベンゼン、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナートブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナートメチル)ナフタリン、ビス(イソシアナートメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアナートエチル)フタレート、メシチリレントリイソシアナート、2,6-ジ(イソシアナートメチル)フラン、等の脂肪族ポリイソ

15

シアナート、イソホロンジイソシアナート、ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシアナート、メチルシクロヘキサンジイソシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアナート、2,2'-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、ビス(4-イソシアナート-n-ブチリデン)ペンタエリスリトール、ダイマ酸ジイソシアナート、2-イソシアナートメチル-3-(3-イソシアナートプロピル)-5-イソシアナートメチル-ビスクロ-[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-3-(3-イソシアナートプロピル)-6-イソシアナートメチル-ビスクロ-[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-2-(3-イソシアナートプロピル)-5-イソシアナートメチル-ビスクロ-[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-2-(3-イソシアナートプロピル)-6-イソシアナートメチル-ビスクロ-[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-3-(3-イソシアナートプロピル)-5-(2-イソシア

16

ナートエチル)-ビスクロ-[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-3-(3-イソシアナートプロピル)-6-(2-イソシアナートエチル)-ビスクロ-[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-2-(3-イソシアナートプロピル)-5-(2-イソシアナートエチル)-ビスクロ-[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-2-(3-イソシアナートプロピル)-6-(2-イソシアナートエチル)-ビスクロ-[2,2,1]-ヘプタン等の脂環族ポリイソシアナート、フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、エチルフェニレンジイソシアナート、イソプロピルフェニレンジイソシアナート、ジメチルフェニレンジイソシアナート、ジエチルフェニレンジイソシアナート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアナート、トリメチルベンゼントリイソシアナート、ベンゼントリイソシアナート、ナフタリンジイソシアナート、メチルナフタレンジイソシアナート、ビフェニルジイソシアナート、トルイジンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシア

17

18

ナート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ビベンジル 4,4'-ジイソシアナート、ビス(イソシアナートフェニル)エチレン、3,3'-ジメトキシビフェニル-4,4'-ジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ポリメリックMDI、ナフタリントリイソシアナート、ジフェニルメタン-2,4,4'-トリイソシアナート、3-メチルジフェニルメタン-4,6,4'-トリイソシアナート、4-メチル-ジフェニルメタン-3,5,2',4',6'-ペンタイソシアナート、フェニルイソシアナートメチルイソシアナート、フェニルイソシアナートエチルイソシアナート、テトラヒドロナフチレンジイソシアナート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアナート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルエーテルジイソシアナート、エチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアナート、1,3-プロピレングリコールジフェニルエーテルジイソシアナート、ベンゾフェノンジイソシアナート、ジエチレングリコールジフェニルエーテルジイソシア

ナート、ジベンゾフランジイソシアナート、カルバゾールジイソシアナート、エチルカルバゾールジイソシアナート、ジクロロカルバゾールジイソシアナート、等の芳香族ポリイソシアナート、チオジエチルジイソシアナート、チオジプロピルジイソシアナート、チオジヘキシルジイソシアナート、ジメチルスルフォンジイソシアナート、ジチオジメチルジイソシアナート、ジチオジエチルジイソシアナート、ジチオジプロピルジイソシアナート等の含硫脂肪族イソシアナート、ジフェニルスルフィド-2,4'-ジイソシアナート、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアナート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアナートジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソシアナートメチルベンゼン)スルフィド、4,4'-メトキシベンゼンチオエチレングリコール-3,3'-ジイソシアナートなどの芳香族スルフィド系イソシアナート、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアナート、2,2'-ジメチルジフェニルスルフィド-5,5'-ジイソシアナート、3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド

19

-5,5'-ジイソシアナート、3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド-6,6'-ジイソシアナート、4,4'-ジメチルジフェニルスルフィド-5,5'-ジイソシアナート、3,3'-ジメトキシジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアナート、4,4'-ジメトキシジフェニルスルフィド-3,3'-ジイソシアナートなどの芳香族スルフィド系イソシアナート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアナート、ベンジジンスルホン-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタンスルホン-4,4'-ジイソシアナート、4-メチルジフェニルスルホン-2,4'-ジイソシアナート、4,4'-ジメトキシジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアナート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアナートジベンジルスルホン、4,4'-ジメチルジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアナート、4,4'-ジ tert-ブチルジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアナート、4,4'-メトキシベンゼンエチレニスルホン-3,3'-ジイソシアナート、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-

20

ジイソシアナートなどの芳香族スルホン系イソシアナート、4-メチル-3-イソシアナートベンゼンスルホニル-4'-イソシアナートフェノールエステル、4-メトキシ-3-イソシアナートベンゼンスルホニル-4'-イソシアナートフェノールエステルなどのスルホン酸エステル系イソシアナート、4-メチル-3-イソシアナートベンゼンスルホニルアニリド-3'-メチル-4'-イソシアナート、ジベンゼンスルホニル-エチレンジアミン-4,4'-ジイソシアナート、4,4'-メトキシベンゼンスルホニル-エチレンジアミン-3,3'-ジイソシアナート、4-メチル-3-イソシアナートベンゼンスルホニルアニリド-4-メチル-3'-イソシアナートなどの芳香族スルホン酸アミド、チオフエン-2,5-ジイソシアナート等の含硫複素環化合物その他 1,4-ジチアン-2,5-ジイソシアナートなどが挙げられる。

またこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア

21

—642—

22

変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

本発明において原料として用いられるポリイソチオシアナート化合物は、一分子中に -NCS 基を2つ以上含有する化合物であり、さらにイソチオシアナート基の他に硫黄原子を含有していてもよい。具体的には、例えば、1,2-ジイソチオシアナートエタン、1,3-ジイソチオシアナートプロパン、1,4-ジイソチオシアナートブタン、1,6-ジイソチオシアナートヘキサン、p-フェニレンジイソプロピリデンジイソチオシアナート等の脂肪族イソチオシアナート、シクロヘキサンジイソチオシアナート等の脂環族イソチオシアナート、1,2-ジイソチオシアナートベンゼン、1,3-ジイソチオシアナートベンゼン、1,4-ジイソチオシアナートベンゼン、2,4-ジイソチオシアナートトルエン、2,5-ジイソチオシアナート-m-キシレン、4,4'-ジイソチオシアナート-1,1'-ビフェニル、1,1'-メチレンビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、1,1'-メチレンビス(4-イソチオシアナート-2-

メチルベンゼン)、1,1'-メチレンビス(4-イソチオシアナート-3-メチルベンゼン)、1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、4,4'-ジイソチオシアナートベンゾフェノン、4,4'-ジイソチオシアナート-3,3'-ジメチルベンゾフェノン、ベンズアニリド-3,4'-ジイソチオシアナート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソチオシアナート、ジフェニルアミン-4,4'-ジイソチオシアナート等の芳香族イソチオシアナート、2,4,6-トリイソチオシアナート-1,3,5-トリアジン等の複素環含有イソチオシアナート、さらにはヘキサンジオイルジイソチオシアナート、ノナンジオイルジイソチオシアナート、カルボニックジイソチオシアナート、1,3-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアナート、1,4-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアナート、(2,2'-ビピリジン)-4,4'-ジカルボニルジイソチオシアナート等のカルボニルイソチオシアナート等が挙げられる。

本発明に於いて原料として用いるイソチオシア

## 2 3

ナート基の他の1つ以上の硫黄原子を含有する2官能以上のポリイソチオシアナートとしては、例えば、チオビス(3-イソチオシアナートプロパン)、チオビス(2-イソチオシアナートエタン)、ジチオビス(2-イソチオシアナートエタン)などの含硫脂肪族イソチオシアナート、1-イソチオシアナート-4-((2-イソチオシアナート)スルホニル)ベンゼン、チオビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、スルホニルビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、スルフィニルビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、ジチオビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、4-イソチオシアナート-1-((4-イソチオシアナートフェニル)スルホニル)-2-メトキシ-ベンゼン、4-メチル-3-イソチオシアナートベンゼンスルホニル-4'-イソチオシアナートフェニルエステル、4-メチル-3-イソチオシアナートベンゼンスルホニルアニリド-3'-メチル-4'-イソチオシアナートなどの含硫芳香族イソチオシアナート、チオフェノン-2,5-ジイソチオシアナート、1,4-ジチアン-2,5-ジイ

## 2 4

ソチオシアナートなどの含硫複素環化合物等が挙げられる。

さらにこれらのポリイソチオシアナートの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

本発明に於いて原料として用いるイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物としては、例えば、1-イソシアナート-3-イソチオシアナートプロパン、1-イソシアナート-5-イソチオシアナートペンタン、1-イソシアナート-6-イソチオシアナートヘキサン、イソチオシアナートカルボニルイソシアナート、1-イソシアナート-4-イソチオシアナートシクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族化合物、1-イソシアナート-4-イソチオシアナートベンゼン、4-メチル-3-イソシアナート-1-イソチオシアナートベンゼンなどの



芳香族化合物、2-イソシアナート-4,6-ジイソチオシアナート-1,3,5-トリアジンなどの複素環式化合物、さらには4-イソシアナート-4'-イソチオシアナートジフェニルスルフィド、2-イソシアナート-2'-イソチオシアナートジエチルスルフィド等のイソチオシアナート基以外にも硫黄原子を含有する化合物等が挙げられる。

さらにこれら化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

これらエステル化合物はそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

また、これらエステル化合物と式(1)で表わされるメルカプト化合物の使用割合は(NCO+NCS)/SH(官能基)モル比が通常0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。

27

ト化合物以外のものを使用する場合には、特に着色の点に留意する必要がある。

また目的に応じて公知の成形法におけると同様に、内部離型剤、鎮延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加してもよい。

所望の反応速度に調整するために、ポリウレタンの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜に添加することもできる。

本発明のレンズは、通常、注型重合により得られる。具体的には、エステル化合物と式(1)で表わされるメルカプト化合物とを混合し、この混合液を必要に応じ適当な方法で脱泡を行なった後、モールド中に注入し、重合させる。この際、重合後の離型性を容易にするため、モールドに公知の離型処理を施しても差し支えない。

このようにして得られる本発明の含硫ウレタン系樹脂は、モノマー取り扱い時の硫黄臭による不快感や、後加工時の硫黄臭による不快感が無く、物性的には極めて低分散、高屈折率、耐熱性に優

本発明のプラスチックレンズはチオカルバミン酸S-アルキルエステル系樹脂又はジチオウレタン系樹脂を素材とするものであり、イソシアナート基とメルカプト基によるチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合又はイソチオシアナート基とメルカプト基によるジチオウレタン結合を主体とするが、目的によっては、それ以外にアロハネート結合、ウレヤ結合、チオウレヤ結合、ビュレット結合等を含有しても、勿論差し支えない。

たとえば、チオカルバミン酸S-アルキルエステル結合に、さらにイソシアナート基を反応させたり、ジチオウレタン結合にさらにイソチオシアナート基を反応させて架橋密度を増大させることは好ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応温度を少なくとも100℃以上に高くし、イソシアナート成分又はイソチオシアナート成分を多く使用する。あるいはまた、アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ビュレット結合を利用することもできる。このようにイソシアナート化合物又はイソチオシアナート化合物と反応するメルカプ

28

れ、かつ無色透明であり、軽量で、耐候性、耐衝撃性等に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子材料やグレーシング材料、塗料、接着剤の材料として好適である。

また、本発明の含硫ウレタン系樹脂を素材とするレンズは、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学処理を施すことができる。

#### [実施例および比較例]

以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。なお、得られたレンズの性能試験のうち、屈折率、アッペ数、耐候性は以下の試験法により評価した。

屈折率、アッペ数：ブルフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

耐候性：サンシャインカーボンアークランプを装備したウェザーオメータにレンズ用

樹脂をセットし、20時間経たところでレンズを取り出し試験前のレンズ用樹脂の色相を比較した。

評価基準は、変化なし(○)、わずかに黄変(△)、黄変(×)とした。

外 観：目視により観察した。

臭 気：モノマー混合時に硫黄臭の強いものを(×)、ほとんど無いものを(○)、少し有るものを(△)とした。

耐熱性：サーモメカニカルアナライザー〔パーキンエルマー社(米国)〕を用いて試験片に5g加重し、2.5℃/分で加熱して熱変形開始温度を測定した。

#### 実施例 1

2-メルカプトエタノール53.2g(0.681モル)、水酸化ナトリウム27.2g(0.680モル)をエタノール200mlに溶解し均一溶液とした後、内温を15℃に保ちながらエピクロルヒドリン30.0g(0.324モル)を滴下した。

滴下終了後、反応液を50℃に加熱し1時間攪拌

した後、室温に冷却し、36%塩酸水溶液40.5g(0.399モル)を加えた。析出する食塩を濾過して除き、濾液を減圧濃縮して無色粘稠液体である粗製中間体を得、NMR データーから1,3-ビス(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-プロパノール(II)を70.6gと同定した。

次に(II)を36%塩酸水溶液 203g(2.00モル)に溶解し、チオ尿素92.6g(1.22モル)を加え110℃で6時間加熱攪拌した。その後、室温まで冷却し、50%水酸化ナトリウム水溶液 195g(2.44モル)を20~40℃に保ち加え、さらに110℃で30分間加熱攪拌した。

反応液を室温まで冷却し、トルエン100mlで抽出し、有機層を5%塩酸水溶液100ml、水100mlで2回順次洗浄後、芒硝で乾燥した。有機層を減圧濃縮しAPHA15の粘稠液体である1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパン(I)を75.6g(0.290モル)得た。

元素分析及びNMR 分析の結果を示す。

元素分析(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>S<sub>3</sub>として)

3 1

	C	H	S
分析値	32.12	6.19	61.69
計算値	32.27	6.19	61.53

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)

δ ppm = 1.74 ~ 1.91 (3H, m, SH)  
2.70 ~ 3.00 (13H, m, CH)

<sup>13</sup>C NMR (in CDCl<sub>3</sub>)

δ ppm = 24.7 -S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH  
24.9 -S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH  
28.6 -S-CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>SH  
|  
S-  
35.4 -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH  
36.0 -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH  
36.8 -SCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>SH  
|  
S-  
48.7 -SCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>SH  
|  
S-

#### 実施例 2

45%水酸化ナトリウム水溶液50.4g(0.567モ

3 2

ル)に2-メルカプトエタノール88.7g(1.14モル)を滴下し均一溶液とした後、エピクロルヒドリン50.5g(0.546モル)を1.5時間で滴下し、続いて112℃で加熱攪拌を0.5時間行った。

室温にまで冷却後、36%塩酸 270g(2.66モル)とチオ尿素 154g(2.02モル)を加え112℃で1.5時間攪拌した。

次に20~35℃に保ちながら、45%水酸化ナトリウム溶液 288g(3.24モル)を0.5時間で滴下し、110℃で1.5時間加熱攪拌した。室温まで冷却し、水200mlとトルエン250mlを加え抽出し、有機層を分取した。これを36%塩酸 50mlで洗浄後、水200mlで3回洗浄し、減圧濃縮後、減圧蒸留(沸点 185~205℃/0.4Torr)しAPHA10の1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパン(I)105.8g(0.406モル)を得た。元素分析及びNMR分析の結果は実施例1の場合と同様であった。

#### 実施例 3

2-メルカプトエタノール84.4g(1.08モル)に

3 3

3 4

48.7%水酸化ナトリウム水溶液 0.8g(0.001モル)を加え均一とした後、冷却下40℃以下に保ち、エピクロルヒドリン 50.0g(0.540モル)を 0.5時間で滴下し、さらに 0.5時間攪拌を続けた。

次に冷却下40～70℃に保ち48.7%水酸化ナトリウム水溶液 44.4g(0.541モル)を 0.5時間で滴下し、さらに 0.5時間放冷しながら攪拌した後、室温まで冷却し、36%塩酸 313g(3.09モル)とチオ尿素 123.4g(1.62モル)を加え 112℃で 1.5時間加熱攪拌した。

再び室温に冷却し、25～35℃に保ちながら48.7%水酸化ナトリウム水溶液 254g(3.09モル)を加え、110℃で 1.5時間加熱攪拌した。

室温まで冷却し、水 150g、トルエン 180gを加え抽出し、トルエン層を分取した。これを18%塩酸 150gで洗浄後、水30gで3回洗浄した。

トルエンを減圧留去した後、120℃/2Torrで2時間低沸分を留去し、1ミクロンフィルターで濾過することにより、APHA10の1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパン

3 5

トルエンを減圧留去した後、120℃/2Torrで2時間低沸分を留去し、1ミクロンフィルターで濾過することにより、APHA10の1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパン (I) 125g(0.480モル)を得た。元素分析及びNMR分析の結果は実施例1の場合と同様であった。

#### 実施例5

2-メルカプトエタノール 84.4g(1.08モル)、エピクロルヒドリン 50.0g(0.540モル)の混合物に室温から60℃に保ちながら48.7%水酸化ナトリウム水溶液 44.4g(0.541モル)を1時間で滴下し、さらに 0.5時間80℃で攪拌した。室温まで冷却し、36%塩酸 313g(3.09モル)とチオ尿素 123.4g(1.62モル)を加え、112℃で 1.5時間加熱攪拌した。

再び室温に冷却し、25～35℃に保ちながら48.7%水酸化ナトリウム水溶液 254g(3.09モル)を加え、110℃で 1.5時間加熱攪拌した。室温まで冷却し、水 150g、トルエン 180gを加え抽出

3 7

(I) 129g(0.495モル)を得た。元素分析及びNMR分析の結果は実施例1の場合と同様であった。

#### 実施例4

2-メルカプトエタノール 84.4g(1.08モル)にトリブチルアミン 1.0g(0.005モル)を加えた後、エピクロルヒドリン 50.0g(0.540モル)を 0.5時間で滴下し、さらに 0.5時間攪拌した。

次に冷却下40～70℃に保ち48.7%水酸化ナトリウム水溶液 44.4g(0.541モル)を 0.5時間で滴下し、さらに 0.5時間攪拌した後、室温まで冷却し、反応液に36%塩酸 313.1g(3.09モル)とチオ尿素 123.4g(1.62モル)を加え 112℃で 1.5時間加熱攪拌した。

再び室温に冷却し、25～35℃に保ちながら48.7%水酸化ナトリウム水溶液 254g(3.09モル)を加え、110℃で 1.5時間加熱攪拌した。

室温まで冷却し、水 150g、トルエン 180gを加え抽出し、トルエン層を分取した。これを18%塩酸 150gで洗浄後、水30gで3回洗浄した。

3 6

し、有機層を18%塩酸 150g、水30gで3回順次洗浄した。

トルエンを減圧留去後、120℃/2Torrで2時間低沸分を留去し、1ミクロンフィルターで濾過することにより、APHA15の1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパン (I) 122g(0.468モル)を得た。元素分析及びNMR分析の結果は実施例1の場合と同様であった。

#### 実施例6

実施例2において36%塩酸 270g(2.66モル)を20%硫酸 735g(1.50モル)に変え同様に反応を行い、APHA10の1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパン (I) 102g(0.392モル)を得た。元素分析及びNMR分析の結果は実施例1の場合と同様であった。

#### 実施例7

実施例2において36%塩酸 270g(2.66モル)を30%リン酸 327g(1.00モル)に換え同様に反応を行い、APHA10の1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパン (I) 100g

3 8

(0.384モル)を得た。元素分析及びNMR分析の結果は実施例1の場合と同様であった。

#### 実施例 8

2-メルカプトエタノール53.2g (0.680モル)、苛性ソーダ27.2g (0.680モル)をエタノール 200 mlに溶解させ、均一とした後、内温を15℃に保ちながら2,3-ジブロム-1-プロパノール70.0g (0.324モル)を滴下した。

滴下終了後、系を50℃に加熱し、1時間加熱攪拌した後、室温に冷却し、析出した塩を吸引濾過して除き、濾液を減圧濃縮して無色の粘稠状液体である1,3-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ]-2-プロパノール(II)と1,2-ビス〔(2-ヒドロキシエチル)チオ]-3-プロパノール(III)の混合物を71.3g得た。

次に(II)と(III)の混合物を36%塩酸水溶液 203g (2.00モル)に溶解させ、チオ尿素92.6g (1.22モル)を加えて110℃で6時間加熱攪拌した。その後、室温まで冷却し、20から40℃に保ちながら50%水酸化ナトリウム水溶液 195g (2.44

モル)を加えた後、110℃で30時間加熱攪拌した。

系を室温まで冷却し、トルエン100mlを加えて分液抽出し、トルエン層を5%塩酸水溶液100mlで1回、水100mlで2回洗浄した後、芒硝乾燥、濃縮して無色の粘稠状液体であるAPHA 15の1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン(I)75.6g (0.290モル)を得た。

元素分析及びNMR分析の結果を示す。

元素分析 (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>S<sub>3</sub>として)

	C	H	S
分析値 (%)	32.14	6.17	61.69
計算値 (%)	32.27	6.19	61.53

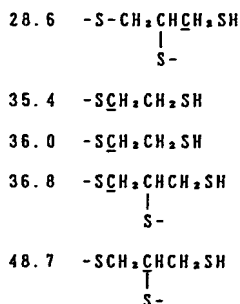
<sup>1</sup>H NMR (in CDCl<sub>3</sub>)

δ ppm = 1.74 ~ 1.91 (m, 3H, -SH)  
2.70 ~ 3.00 (m, 13H, CH)

<sup>13</sup>C NMR (in CDCl<sub>3</sub>)

δ ppm = 24.7 -S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH  
24.9 -S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH

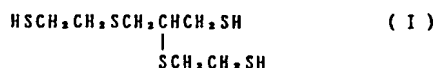
3 9



4 0

#### 実施例 9

実施例1で合成した式(I)で表わされる






1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン87g、m-キシリレンジイソシアナート94gを混合し、均一とした後、ガラスモールドとガasketよりなるモールド型に注入し、次いで加熱硬化させた。こうして得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率n<sub>D</sub> = 1.66、アッペ数γ<sub>D</sub> = 33、熱変形開始温度は98℃であった。

表-1

	ポリイソシアナート (モル)	ポリチオール (モル)	屈折率	アッベ数	耐候性	外観	臭気	耐熱性 (℃)
実施例 -9	m-キシリレンジイソシアナート (0.5)	1,2-ビス((2-メルカプトエチル)チオ)-3-メルカプトプロパン (0.33)	1.66	33	○	無色透明	○	98
-10	イソホロンジイソシアナート (0.5)	↑	1.60	40	○	↑	○	142
-11	1,4-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン (0.5)	↑	1.62	39	○	↑	○	
-12	ヘキサメチレンジイソシアナート (0.5)	↑	1.62	39	○	↑	○	
-13	m-キシリレンジイソシアナート (0.4) トリレンジイソシアナート (0.1)	↑	1.67	30	○	↑	○	
-14	チオエチルジイソシアナート (0.5)	↑	1.65	34	○	↑	○	
-15	ジチオエチルジイソシアナート (0.5)	↑	1.67	33	○	↑	○	
-16	ジチオジプロピルジイソシアナート (0.5)	↑	1.65	34	○	↑	○	
比較例 -1	m-キシリレンジイソシアナート (0.5)	ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) (0.25) テトラプロムビスフェノールA (0.5)	1.59	36	○	↑	×	84
-2	↑ (0.5)		1.61	27	△	微黄色透明	○	
-3	ヘキサメチレンジイソシアナート (0.5)	1,4-ブタンジオール (0.5)	1.50	55	○	無色透明	○	
-4	イソホロンジイソシアナート (0.5)	ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) (0.25)	1.54	47	○	↑	×	117

\*式(1)の化合物









表-1 (つづき)

	ポリイソチオシアナート (モル)	ポリチオール (モル)	屈折率	アッベ数	耐 候 性	外 観	臭 気
実施例 -17	SCN-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -NCS (0.5)	1,2-ビス [(2-メルカプトエチル) * チオ] -3-メルカプトプロパン (0.33)	1.70		○	無色透明	○
-18	SCN-  -S-S-  -NCS (0.5)	↑ (0.33)	1.77		○	〃	○
-19	S (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NCS) <sub>2</sub> (0.5)	↑ (0.33)	1.73		○	〃	○
-20	SCN-  -NCS (0.5)	↑ (0.33)	1.75		○	〃	○
比較例 -5	m-キシリレンジイソシアナート (0.5)	ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート) (0.25)	1.60	34	○	〃	×
-6	↑ (0.5)	エタンジチオール (0.5)	1.65		○	〃	×
-7	↑ (0.5)	キシリレンジチオール (0.5)	1.66	29	○	〃	×
-8	↑ (0.5)	1,3-プロパンジチオール (0.5)	1.64		○	〃	×

\*式 (I) の化合物




4 3

表-1 (つづき)

	イソシアナート基を有する イソチオシアナート化合物 (モル)	ポリチオール (モル)	屈 折 率	耐 候 性	外 観	臭 気
実施例 -21	OCN-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -NCS (0.5)	1,2-ビス [(2-メルカプトエチル) チオ] -3-メルカプトプロパン (0.33)	1.67	○	無色透明	○
-22	OCN-  -NCS (0.5)	↑ (0.33)	1.72	○	〃	○
-23	OCN-  -NCS (0.5)	↑ (0.33)	1.68	○	〃	○
-24	OCN-  -S-  -NCS (0.5)	↑ (0.33)	1.74	○	〃	○
-25	 (0.5)	↑ (0.33)	1.70	○	〃	○
-26	 (0.5)	↑ (0.33)	1.71	○	〃	○
比較例 -9	 (0.5)	C (CH <sub>2</sub> SCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH) <sub>4</sub> (0.25)	1.71	○	〃	×
-10	↑ (0.5)	 (0.5)	1.71	○	〃	×

4 4

表-1 (つづき)

	エステル化合物 (モル)	ポリチオール (モル)	$n_D$	$\nu_d$	耐候性	外観	臭気	耐熱性 ( $^{\circ}\text{C}$ )
実施例 -27	 (0.5)	1,2-ビス((2-メルカプトエチル) チオ)-3-メルカプトプロパン * (0.33)	1.59	26	○	無色透明	○	140
-28	 (0.5)	↑ (0.33)	1.62	41	○	〃	○	118
比較例 -11	 (0.5)	ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) (0.25)	1.62	32	×	淡黄色 透明	×	125

\*式(I)の化合物

実施例10～28、比較例1～11

実施例9と同様にして表-1の組成で樹脂を製造し、結果も表-1に示した。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

代理人 弁理士 若 林 忠